

文章编号: 1001-2486(2008)03-0015-06

侧链含锑聚硅烷的合成与性能研究*

邢欣, 刘琳, 李效东, 王海哲

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 侧链含锑聚硅烷的合成可通过聚甲基硅烷的高分子反应在室温条件下实现, 聚合物产率为 75.2%, 数均分子量为 1600。其分子结构与组成可由元素分析、FT-IR、¹H-NMR、²⁹Si CP/MAS NMR、GPC 和 UV 来确认。PSA 可溶于一般常见的有机溶剂, 紫外吸收的最大波长为 330nm, 其热分解特性表明, 陶瓷收率为 80%, 可用作 SiC 陶瓷先驱体; 其本体电导率为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$, 将其与碘掺杂, 电导率可以达到 10^{-5} S/cm 以上。

关键词: 聚硅烷; 聚甲基硅烷; 高分子反应; 含锑侧基; 半导体性能

中图分类号: O634.4 文献标识码: A

Synthesis and Characterization of Polysilanes with Antimony Side Groups

XING Xin, LIU Lin, LI Xiaodong, WANG Hai zhe

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Polysilanes with antimony side groups (PSA) can be synthesized from polymer reaction of polymethylsilane at room temperature. In so doing, the yield of polymer is 75.2% and the average molecular weights of the polymer are around 1600. Its chemical composition and structure can be characterized by elemental analysis, FT-IR, ¹H-NMR, ²⁹Si CP/MAS NMR, GPC, and UV. It is soluble in the common organic solvent; the UV absorption maximum wavelength is 330nm. The property of pyrolysis shows that its ceramic yield is 80% and it is a potential preceramic polymer. This polymer shows good semiconductive properties, whose intrinsic conductivities are within the range of $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$, and can be increased above 10^{-5} S/cm after being doped with iodine.

Key words: polysilanes; polymethylsilane; polymer reaction; antimony side groups; semiconductive properties

聚硅烷($-\text{SiR}_2-\text{SiR}_2-$)是一类主链完全由硅原子组成的聚合物, 硅原子的 3D 轨道为空轨道, 这种结构的特殊性导致了 σ 电子在聚合物主链上显著的非定域作用^[1-3], 从而赋予聚硅烷许多优异的光电性能, 可用于光导体、电导体、非线性光学材料等^[4], 已引起各国科学家的关注。聚硅烷的性能可以通过引入不同的侧链取代基而改变, 目前的研究大多集中于烷基、苯基取代的线型聚硅烷, 其他类型基团的引入必将引起其性质的改变。已有将氮元素引入聚硅烷侧链的报道^[5]。Sb 元素作为氮族元素的一种, 也可以引入聚硅烷的侧链。实际上含有 Si-Sb 键的化合物 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}_3\text{Sb}$ ^[6]早在 1967 年就有报道, 该化合物非常稳定, 以它为原料与路易斯酸反应还可以获得 $(\text{CH}_3)_3\text{AlSb}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$ ^[7]。

理论计算表明, 含 Sb、As、Ge 等金属或准金属元素的取代基可以明显降低聚硅烷的电子能隙^[8]。事实上, Sb、As 的卤化物是聚硅烷常用的掺杂剂, 如果将含有这些元素的基团以取代基的形式接到聚硅烷上, 将可探讨其“自掺杂”(Self doping)的可能性^[9]。

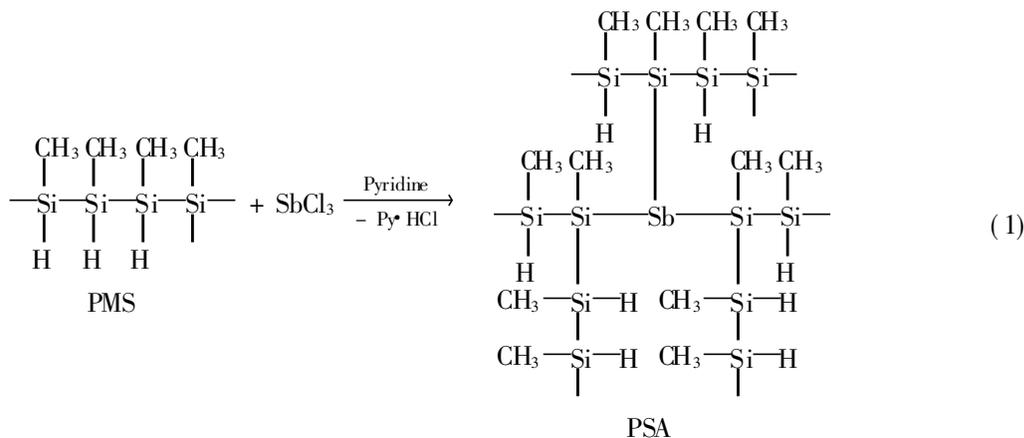
一般聚硅烷的主要合成方式是 $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$ 用金属钠 Wurtz 缩合或 $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiH}_2$ 催化脱氢耦合。但是含有无机取代基的二氯或二氢类单体难以通过常规的方法制备, 而通过合成含有活性基团的母体聚硅烷进一步发生高分子反应, 可以实现在聚硅烷侧链引入金属元素的合成目标。聚甲基硅烷 (Polymethylsilane, PMS) 是组成最简单的活性聚硅烷, 其 Si-H 键非常活泼^[10], 通过高分子反应, 可以将

* 收稿日期: 2007-05-14

基金项目: 国家部委资助项目(51310060101)

作者简介: 邢欣(1976-), 女, 讲师, 博士生。

部分 Si—H 中的氢原子改变为合适的取代基。本文即讨论以 SbCl_3 为 Sb 源, 取代 PMS 中 Si—H 的活泼氢, 在 Si—Si 的侧基中引入 Sb, 即获得侧链含锑聚硅烷 (Polysilanes with Antimony Side Groups, PSA)。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PMS, 自制^[10]; 四氢呋喃(THF, 分析纯)、甲苯(分析纯), 由长沙有机试剂厂提供, 使用前经氢化钙和金属钠脱水回流 24h 后蒸馏备用; SbCl_3 (分析纯)为中国医药集团上海试剂公司产品; 吡啶(分析纯)、碘(分析纯)为长沙延风试剂公司产品。

FT-360 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); UV-3100 型紫外分光光度计(日本岛津公司), 所测样品均以四氢呋喃为溶剂; Breeze-1515 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司), 流动相为四氢呋喃, 流速为 1 mL/min, 聚苯乙烯为标样; AC-300 型核磁共振仪(CDCl_3 为溶剂, TMS 作内标)和 DSX-300 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)。元素分析采用化学分析法。热重分析采用 NETZSCH STA 449C 型热重分析仪(Thermogravimetric Analysis, TGA), 测试条件为样品 8~10mg, 量程为 10mg, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 流速为 40 mL/min, 最终温度为 1000°C 。采用二电极法测试导电聚合物的体积电导率。所用仪器为经过改装的 DDS-11 型电导仪。

实验所涉及的合成、过滤、蒸馏、沉淀等操作都是在高纯氮气的保护下避光进行的, 所使用玻璃仪器均经过充分干燥。

1.2 PSA 的合成

在装有冷凝管、恒压滴液漏斗和尾气吸收装置的 250 mL 三口瓶中加入一定量新制的 PMS 和 100 mL THF, 滴加 SbCl_3 溶液适量, 磁力搅拌, 同时缓慢滴加一定量的吡啶, 以除去体系中生成的 HCl。在高纯氮气保护下, 室温合成 18h, 滤去白色沉淀, 加热蒸发, 除去溶剂, 获得聚合物。将聚合物溶于 THF, 用 1:1 (体积比) 的异丙醇与甲醇混合液沉降, 得粗产物; 粗产物用 20 mL THF 溶解, 再用 2:1 (体积比) 的异丙醇与甲醇混合液沉降 3 次, 沉淀在 50°C 真空烘箱中烘 24h, 得棕色固体粉末即为产物。在反复多次的沉降过程中, 反应有可能产生分子量相对较低的聚硅烷氯化物已被除去。

1.3 PSA 的成膜与掺杂

将 PSA 的 THF 溶液倾入聚四氟乙烯制的模具中, 使其在真空环境(1.5 kPa)下挥发成膜; 将 I_2 和 PSA 的聚合物膜同时放入一真空干燥器中, 其中 I_2 放在一烧杯中, 抽真空, 在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 环境中静置, 靠 I_2 的升华渗透, 可得到复合物。将其在 100W 低压汞灯下照射 3h, 利用聚合物中过剩的 Si—H, 促使其交联。液态的 PMS 与碘的复合物经低压汞灯照射, 也可以交联固化, 得到黄色固体膜。

2 结果与讨论

2.1 PSA 的溶解性能

PSA 合成产率为 75.2%, $\overline{M}_n = 1600$ 。新制的 PSA 为棕色固体粉末,其溶解性见表 1。

表 1 PSA 的溶解性能

Tab. 1 Solubilities of PSA

	Toluene	Xylene	n-Hexane	CH ₃ Cl	THF	HMPA	Acetonitrile
PSA	+	+	-	+/-	+	-	-

+ : soluble at room temperature; +/- : partially soluble on heating; - : insoluble.

2.2 PSA 的组成与结构分析

PSA 合成所用的母体聚合物 PMS 是一种浅黄色油状物质

($\overline{M}_w = 1742$, $\overline{M}_n = 820$), 主要的结构单元为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—Si—} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 含有部

分支化的 Si—Si 结构。

如图 1(a) 为 PMS 的 FT-IR 谱图, 1250cm^{-1} 为 Si—CH₃ 的吸收峰, 反应前后基本无变化, 可以作为参照谱峰。 2106cm^{-1} 处的吸收峰对应着 Si—H 伸缩振动, 是其特征吸收峰, 强烈而尖锐, 经过高分子反应, 在 PSA (图 1(b)) 中弱而宽化, 表明了由 PMS 向 PSA 转化的过程中 Si—H 的消耗。 PSA 和 PMS 均在 1062cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 的振动谱峰, 这是由于聚合物对空气非常敏感, 部分 Si—Si 很容易被氧化成 Si—O—Si。

表 2 列出了由 PMS 到 PSA 聚合物分子量、元素含量的变化。经过高分子反应, Sb 元素的引入量为 15.1wt%。由于重原子 Sb 的引入, 分子量和分子量分布增大, 可见, Sb 的引入起到了交联剂的作用。聚合物分子以 Sb 为中心呈支化的类似交联的结构, 分子量范围变宽, 多分散性增大。由于反应过程中氯元素的引入 (如表 2), PSA 中还含有少量氯; 由于 PMS 和 PSA 对氧比较敏感, 分子中含有少量氧, 这主要是因为 PMS 和 PSA 分子中的 Si 很容易与氧结合形成 Si—O 键^[10]。

图 2 为 PSA 和母体聚合物 PMS 的 UV 吸收光谱的对比。 PSA 由于 Sb 的引入, 导致交联结构的形成, 从而使其离域体系拓宽, 在 250~375nm 之间都有比较强烈的吸收, 最大吸收波长为 330nm; 相对于 PMS 的 UV 吸收, 其吸收的范围增大, 最大吸收波长也由于离域体系的增加而出现红移。

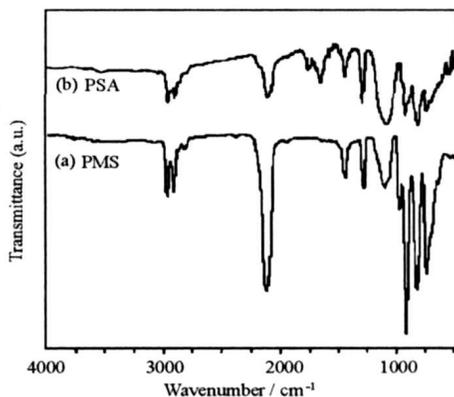


图 1 PSA 的 FT-IR 谱图, 并与 PMS 对照
Fig. 1 FT-IR spectrum of PSA in comparison with that of PMS

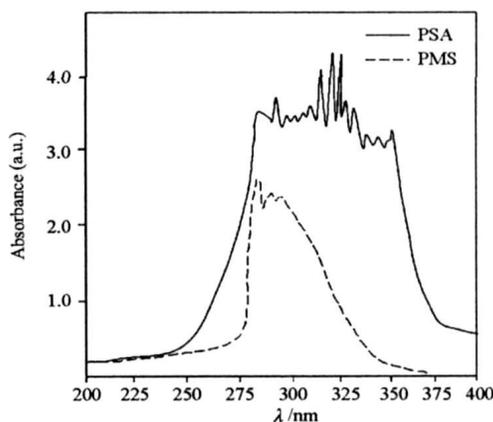


图 2 PSA 的 UV 谱图, 并与 PMS 对照
Fig. 2 UV spectrum of PSA in comparison with that of PMS

表 2 PSA 的分子量与元素分析, 并与 PMS 对照

Tab. 2 Molecular weight and elemental analysis of PSA in comparison with those of PMS

	\overline{M}_n^a	\overline{M}_w^a	$\overline{M}_w / \overline{M}_n^a$	Elemental analysis/wt%			
				Si	Sb	Cl	O
PMS	740	1460	1.97	58.8	/	/	4.8
PSA	1600	6260	3.90	47.3	15.1	3.3	5.3

^a From GPC analysis relative to polystyrene calibration standard.

采用 ^{29}Si CP/MAS 核磁共振技术研究了从 PMS 到 PSA 的分子结构变化(图 3)。由图可见,反应前后的图谱中有部分重叠的化学位移。PMS 化学位移为 $-65 \sim -55$ 处的谱峰(归属于 $\text{Si}-(\text{CH}_3\text{SiH})-\text{Si}$ 的结构单元,对应着 PMS 的线性分子部分)在 PSA 中几乎完全消失, $-75 \sim -65$ 的谱峰(归属于 $\text{Si}-(\text{CH}_3\text{Si})\text{Si}_2$ 的结构单元,对应着 PMS 分子的支化结构)在 PSA 中得到增强和宽化,这是 $\text{Si}-(\text{CH}_3\text{Si})\text{Si}_2$ 结构单元增多的结果。此外, -35 处的谱峰归属于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构^[11]。PSA 的谱图中在 $-30 \sim -4$ 处出现一宽峰,其中化学位移为 0 的位置对应着 SiC_4 结构; -17 处对应着 SiCH_2Si 的结构单元。由于核磁共振对聚合物分辨率较低缘故,故这两个谱峰宽化重叠。可见,PSA 中还存在着一定的 SiC_4 和 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 结构。化学位移 $4 \sim 12$ 的位置有一弱峰,可能是 $\text{Si}-\text{Sb}$ 成键引起的振动^[12]。

PMS 含有大量高反应活性的 $\text{Si}-\text{H}$, 它可以通过高分子反应生成 PSA。如式(2)~(4), $\text{Si}-\text{H}$ 的消耗体现在其与 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 反应脱去 HCl , 形成 $\text{Si}-\text{Sb}$ 结构,生成交联大分子 PSA。

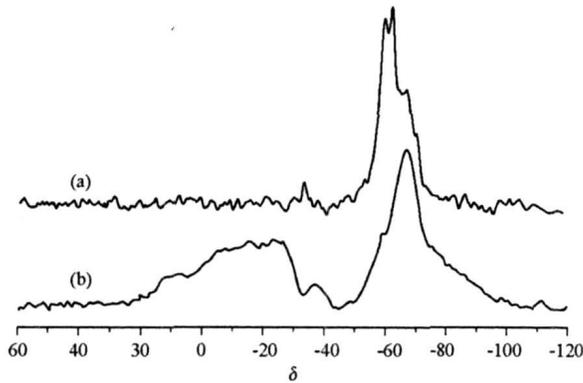
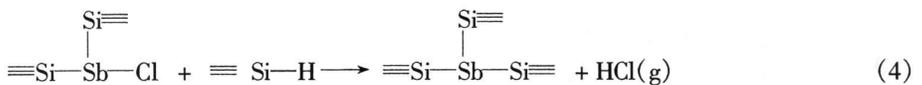
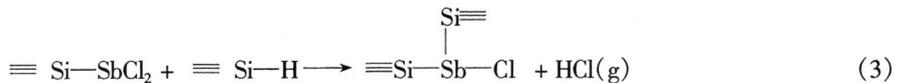
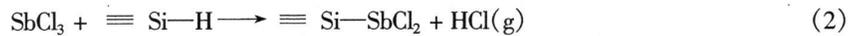
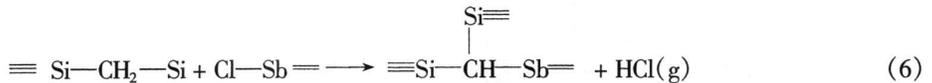


图 3 PSA 的 ^{29}Si CP/MAS NMR 谱图(b), 并与 PMS(a)对照
Fig. 3 ^{29}Si CP/MAS NMR spectrum of PSA (b) in comparison with that of PMS (a)

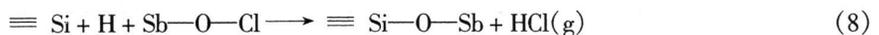


溶液体系中大量存在的 $\text{Sb}-\text{Cl}$ 还可能脱去 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ 结构中的氢,生成 $\text{Si}-\text{C}-\text{Sb}$ 结构,如式(5)、(6):



实际上 $\text{Si}-\text{H}$ 的活性远胜于 $\text{C}-\text{H}$, 因此式(5)和(6)可视为 PSA 合成中的副反应,但是这一反应使得聚合物产物的结构更加复杂。

SbCl_3 对水非常敏感,1mol 三氯化锑与 1mol 水作用时,即有氯化氧锑形成。 $\text{Sb}-\text{O}-\text{Cl}$ 结构与 $\text{Si}-\text{H}$ 反应可形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sb}$ 结构:



实际上该反应是在严格控制引入水的条件下进行的,但是反应体系中可能有微量 SbOCl 的存在,所以聚合物中有一定的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sb}$ 结构存在。由表 2 聚合物元素分析可知, Sb 元素的引入量为 15.1wt%, 氧含量为 5.3wt%, 锑与氧的原子比为 0.37:1, 可见,聚合物中的氧除了 $\text{Si}-\text{Si}$ 氧化形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构中的氧以外,还包括 $\text{Si}-\text{O}-\text{Sb}$ 结构引入的氧。

综上所述, 聚合物引入 Sb 的存在形式有三种可能: Si—Sb 结构、Si—C—Sb 结构、Si—O—Sb 结构。实际上, 由化学价键理论可知, 后两种结构更加稳定, 但是, Si—H 的活性高于 Si—CH₃, 反应体系严格控制无水条件, 因此聚合物中 Sb 的存在形式以 Si—Sb 结构为主。图 3 中化学位移为 4~12 的谱峰, 只可能是 Si—Sb 成键引起的振动^[2-3]。

由以上分析可以推断, 聚合物分子主要是以 Si—Si 为主链, 且有一定支化, 存在 SiC₄, Si—CH₂—Si, Si—CH₂—Sb, Si—CH—Sb 和 Si₃Sb 结构。

实际上, PMS 的高分子反应过程中引入 Sb 的量较低, 然而从红外谱图分析来看(图 1), 由 PMS 到 PSA, 硅氢反应程度较大, Si—H 的消耗包括 Sb 的取代和 Si—H 之间的脱氢交联。Sb 的取代发生在 PMS 的高分子反应过程, 而 Si—H 之间的脱氢交联则发生在反应的后处理过程中: 含有目标聚合物的滤液除去溶剂采用的是在一定温度下减压蒸馏, 这一方式导致大量活泼的 Si—H 发生脱氢交联:



从根本上讲, 这种交联反应是由 Si—H 的反应活性造成的。对于 PSA 合成而言, 母体聚合物 PMS 处于复杂的反应环境中, 经过高分子反应和反应后处理, 其取代基发生改变, 且不再保持原有的链结构。

2.3 PSA 的热分解特性

图 4 是 PMS 和 PSA 的热重分析曲线。PMS 和 PSA 的热分解实际上是其无机化的过程。PMS 和 PSA 都归属于聚硅烷的范畴, 聚硅烷的一个重要特性是高温热分解, 分解的产物是碳化硅。PMS 在 100℃ 即有热失重现象, 这是因为 PMS 的分子量低, 大量低分子物质在较低的温度段(100℃)即挥发出去。一般在 380℃ 以上, Si—Si 键是不稳定的, 如式(10), —Si(CH₃)—可通过 Kumada 重排^[2,9], 形成—Si—CH₂—的链段, 同时产生小分子的 H₂、CH₄ 等。

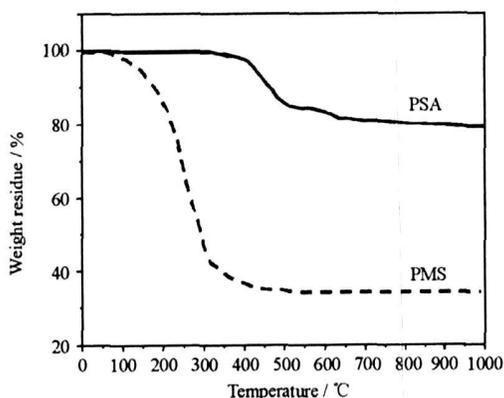
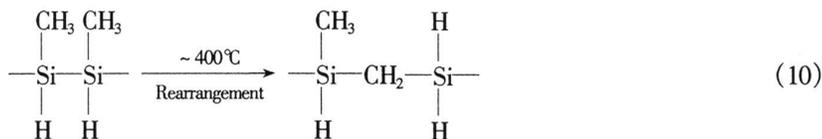


图 4 PSA 和 PMS 的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of PSA and PMS

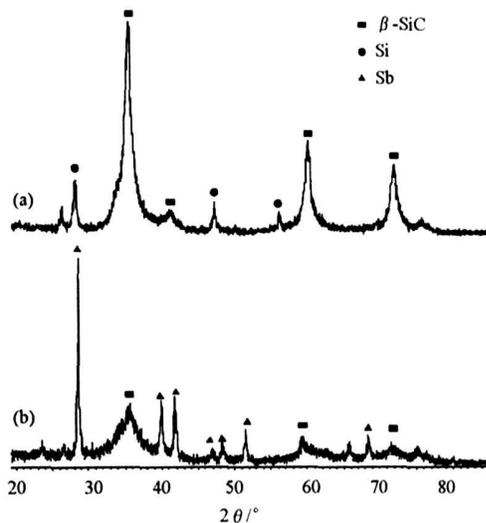


图 5 PSA 的 XRD 谱图(b), 并与 PMS(a) 对照
Fig. 5 XRD pattern of PSA (b) in comparison with that of PMS (a)

XRD 测试表明, 高温热分解的产物是 β-SiC (如图 5)。PMS 由于热解过程中小分子物质的逃逸, 其热解后无机物的残留量很低, 失重率达到 70%。PSA 由于分子量较高, 在 350℃ 以前能够保持热稳定, 其热失重主要发生在 390~500℃ 温度段, 主要发生聚合物的 Kumada 重排, 继而裂解产生小分子的气体 (CH₄、H₂ 等)^[10]。可见, PSA 以 Sb 为中心形成的支化结构使得聚合物链发生严重支化甚至交联, 聚合物的热稳定性大大提高, 在 1000℃ 下仅有约 20% 的失重率, 即陶瓷收率约为 80%。由图 6 的 XRD 分析可

知,其热解残余物为 β -SiC和金属Sb。结合PSA的元素分析(表2)可知,热解产物中还可能存在少量富余硅和无定型的SiO₂。

2.2 PSA的半导体性能

PMS是绝缘体,由于分子量低、活性大,加入碘,进行氧化掺杂并没有改变其导电状态。而对于PSA,掺杂前后其电导率(σ)的变化如表3。

表3 PSA掺杂前后的电导率

Tab. 3 Conductivities of PSA before and after doping with iodine

Film	Doping time/h	p /kPa	$\sigma/S \cdot \text{cm}^{-1}$	Appearance
PSA	/	/	1.5×10^{-7}	Brown solid
PSA/I ₂	22	2.0	1.1×10^{-5}	Black brown solid
PMS			$< 1.0 \times 10^{-12}$	Yellow oil-like
PMS/I ₂	22	2.0	$< 1.0 \times 10^{-12}$	Yellow solid

可见PSA不经掺杂其电导率也在半导体范围^[13]内,这可能是由于聚硅烷侧链中Sb的“自掺杂作用”(Self-doping)引起电导率的增大^[9];经碘掺杂后,其电导率为 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$,但仍在半导体范围内。

将PSA的正己烷溶液在真空状态下成膜,分别将其与I₂渗透掺杂10、14、18、22、26h,所得电导率的变化如图6。可见,随着掺杂时间的增长,掺杂聚合物的电导率迅速增大,大约在22h后达到最大值,之后,过量的氧化剂可能造成Si-Si链的解离,电导率有所下降。

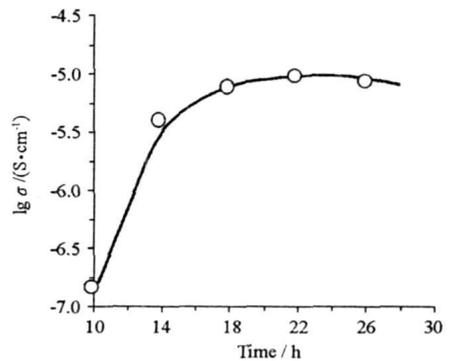


图6 PSA/I₂电导率随时间的变化曲线

Fig. 6 Influence of doping time on conductivities of PSA/I₂

3 结论

侧链含锑的聚硅烷(PSA)可以通过聚甲基硅烷(PMS)直接与SbCl₃的反应来实现,聚合物产率为75.2%,忽略副反应所形成的Si-CH₂-Sb、Si-CH-Sb和Si-O-Sb等结构,聚硅烷表征为以重原子Sb为中心的Si-Sb相连的支化交联结构。PSA能够在空气中稳定存在,紫外吸收的最大波长为330nm,分子量约为1600,可溶于一般常见的有机溶剂,易成膜,可加工性能好;其本体电导率为 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$,将其与碘掺杂,电导率可以达到 10^{-5} S/cm 以上。

参考文献:

- [1] Miller R D, Michl J. Polysilane High Polymers [J]. Chem. Rev., 1989, 89(6): 1359-1410.
- [2] Brook M A. Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 2000: 352.
- [3] Acharya A, Seki S, Saeki A, et al. Polysilanes with Functional Groups [J]. Synthetic Metals, 2006, 156(2-4): 293-297.
- [4] Sacarescu L, Ardeleanu R, Sacarescu G, et al. Trends in Organometallic Chemistry Research [M]. Nova Science Publishers, Hauppauge, 2005: 85-106.
- [5] St ger H, West R. Polysilane High Polymers with Olefinic Side Groups: Syntheses, Properties and Addition Reactions [J]. Macromolecules, 1985, 18: 2349-2354.
- [6] Amberger E, Salazar R W G. Mixed Organometallic Compounds of Group VI: Synthesis of Tris(trimethyl-group-IV) Stibines [J]. J. Organomet. Chem., 1967, 8(1): 111-114.
- [7] Schulz S, Nieger M. Reactivity of Aluminum Trialkyls R₃Al, Diorganaluminum Chlorides R₂AlCl (R= Me, Et, t-Bu), and Me₂AlH toward Sb (SiMe₃)₃ [J]. Organomet., 1999, 18W: 315-319.
- [8] 邢欣. 无机基团取代聚硅烷的合成与性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学论文, 2004.
- [9] Fukushima M, Tabei E, Aramata M. Electrical Conductivity of Organosilicon Polymers II: Synthesis and Electrical Conductivities of Iodine-doped Polysilanes Containing Amino Groups [J]. Synthetic Metals, 1998, 96(2-4): 245-248.
- [10] 邢欣, 李效东, 郭爱青, 等. 聚甲基硅烷的合成与封端 [J]. 高分子学报, 2004(5): 705-708.
- [11] Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry [M]. New York: Wiley-Interscience, 1988: 390.
- [12] Patai S, Rappoport Z. The Chemistry of Organic Silicon Compounds [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1989: 523.
- [13] 师昌绪, 李恒德, 周廉. 材料科学与工程手册(下卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.